

Unexamined Published Japanese Patent Application (JP-A) No. Sho
59-86626

Title: A process for producing branched polyethyleneimine

An objective of the invention is to provide a novel process for preparing branched polyethyleneimine, wherein the process is simplified and the cost required for the process is reduced.

Claimed are:

1. A process for producing branched polyethyleneimine, which comprises the steps of:

(1) isomerizing polymerization 2-aryl(alkyl)-2-oxazoline in the presence protonic acid or a complex thereof with the starting material, 2-aryl(alkyl)-2-oxazoline, to form poly-N-aroyl(acyl)-ethyleneimine;

(2) hydrolysis of the poly-N-aroyl(acyl)-ethyleneimine obtained to generate linear-form polyethyleneimine;

(3) alkylation of the linear-form polyethyleneimine with an alkylating agent containing β -chlorethylamine or β -aminoethylsulfate at no less than 0.5:1 molar ratio of the alkylating agent to the linear-form polyethyleneimine, at the temperature ranging from 50 to 200°C.

2. The process of claim 1, wherein said alkylation is carried out in the block at 100-120°C.

3. The process of claim 1, wherein said alkylation is carried out in the water with β -aminoethylsulfate at 95-105°C.

4. The process of claim 1, wherein said alkylation is carried out in a polar solvent.

⑨ 日本国特許庁 (JP)
⑫ 公開特許公報 (A)

⑩ 特許出願公開
昭59—86626

⑤ Int. Cl.³
C 08 C 73/04

識別記号

庁内整理番号
7342—4 J

③ 公開 昭和59年(1984)5月18日
発明の数 1
審査請求 未請求

(全 7 頁)

④ 枝分れポリエチレンイミンを製造する方法

① 特 願 昭57—192595

② 出 願 昭57(1982)11月4日

⑦ 発 明 者 ダビデ・ソロモノビル・ズツク
ソ連国モスクワ・ウリツア・フ
アビロバ44コルプス4クワルチ
ーラ172

⑧ 発 明 者 フェラ・アレクサンドロフナ・
ケツベン
ソ連国モスクワ・ウリツア26バ
キンスキフ・コミツサロフ12コ
ルプス3クワルチーラ200

⑨ 発 明 者 ニコライ・アレクサンドロビチ

・シボフ

ソ連国シエルコボ・モスコフス
コイ・オブラスチ・ツェントラ
ルナヤ・ウリツア37クワルチ
ーラ13

⑩ 出 願 人 インステイチウト・ネフテヒミ
チエスコゴ・シンテザ・イメニ
・エー・ブイ・トプチェバ・ア
カデミー・ナウク・エスエスエ
スアール
ソ連国モスクワ・レニンスキ
・プロスペクト29

⑪ 代 理 人 弁理士 青木朗 外3名
最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

枝分れポリエチレンイミンを製造する方法

2. 特許請求の範囲

1. 枝分れポリエチレンイミンを製造する方法
であって、

(1) ポリ-N-アロイル(アシル)エチレンイ
ミンの形成のためにプロトン酸又はそれと出発2-
アリアル(アルキル)-2-オキサゾリンとの錯
体の存在における2-アリアル(アルキル)-2-
オキサゾリンの異性化重合;

(2) 線状ポリエチレンイミンの形成のための、
得られるポリ-N-アロイル(アシル)エチレン
イミンの加水分解;

(3) 少なくともそれぞれ0.5:1のアルキル化
剤と線状ポリエチレンイミンとのモル比で、50
〜200℃の範囲内の温度で、β-クロルエチル
アミン又はβ-アミノエチルスルフェートを含ん
でなるアルキル化剤による、得られた線状ポリ
エチレンイミンのアルキル化のステップを特徴とす

る方法。

2. 前記アルキル化が100〜120℃の温度
でブロックで行なわれることを特徴とする、特許
請求の範囲第1項記載の枝分れポリエチレンイミ
ンを製造する方法。

3. 前記アルキル化が95〜105℃の温度で
水中においてβ-アミノエチルスルフェートによ
って行なわれることを特徴とする特許請求の範囲
第1項記載の枝分れポリエチレンイミンを製造す
る方法。

4. 前記アルキル化が極性溶媒において行なわ
れることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載
の枝分れポリエチレンイミンを製造する方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は高分子化学に関し、さらに詳しくは枝
分れポリエチレンイミンを製造する方法に関する
ものである。

枝分れポリエチレンイミンはパルプと紙、炭酸
及び冶金の産業において製造工程を強化しかつ最
終製品の品質を改良する助剤として主に種々の産

業において広範な適用を見い出している。枝分れポリエチレンイミンの用途はそれが有効なカチオンポリマー、即ち通常の無機の凝集剤に優っている凝集剤であるという事実に由来する：また1～5 mg/Lの消費率、腐食不活性はその媒体等のpHを変化しない。

紙製造機からの生産品である紙及び厚紙の製造において、パルプの脱水及びペーパーウェブの乾燥度を増加するためのパルプと紙の産業における枝分れポリエチレンイミンの使用は3～15%増加すると同時に、産業廃水の汚染を5～8倍減少させる。

枝分れポリエチレンイミンは石炭の生産、化学的回収コークス工業、鉱業における凝集剤として広範な用途を見い出す。

ポリエチレンイミンの錯生成性はシアン化物弱導体を含まない、亜鉛及びカドミウムプレATING用の電解液の調製のための基礎成分としてそれを使用することを可能にし、種々の産業すなわち無酸工学、自動車産業における使用に適してい

(3)

を成し遂げることを必要とする高毒性で、発がん性で変異誘発性の剤であるエチレンイミンの、出発化合物としての、使用である。さらに、その重合工程は著しい熱の発生を伴ない、そのためにそれは危険である；また同じ理由のためにエチレンイミンを自動重合を受けようにすることが困難である。出発エチレンイミンの製造においては燃焼によって不要にされるべきエチレンイミンの残量を含む大量の液体廃棄物が形成され、これにより概してプロセスに対する電力消費量までも増す。さらにこの先行技術の方法において得られるポリマーの収率は出発エチレンイミンに対して計算した時約60%である。

前記欠点は枝分れポリエチレンイミンの製造のための他の既知の方法において固有のものである。というのは各々の既知の方法において、その出発生成物は毒性で発がん性で変異誘発性のエチレンイミンであるからである。

かくて、100℃の温度で硫酸の存在において又は50℃の温度で水溶液においてエチレンイミ

(5)

る。

多数の材料の接着特性を改良する能力のために、ポリエチレンイミンはまた繊維板の製造に有用である；またそれは改質剤及び老化防止剤として加硫ゴムの製造において；また羊毛織物の防縮処理のための繊維産業において；それらの機械的強度を1.5～2倍強める。

発明の背景

枝分れポリエチレンイミンの製造のために最も広く使用された方法はWenker法によるエタノールアミンから製造されたエチレンイミンの重合に基づくものである。エチレンイミンの重合は溶液中又は凝集相中における酸（塩酸のような）の存在で行なわれる（米国特許第2182306号、1936、CL. 260-239；英国特許第466270号、1935、CL. C3R参照）。得られる生成物は10000を越えない分子量を有する枝分れポリエチレンイミンである。

この先行技術の方法の欠点は、装置への人の接近なしに自動化された高価な系においてプロセス

(4)

ンのブロック重合によって枝分れポリエチレンイミンを製造する方法は当業者に知られている所である（J. Org. Chem., 30, 1994/1965/参照）。1600の分子量を有する枝分れポリエチレンイミンは、メタノール溶液において50℃の温度で3モル%の酢酸の存在で、エチレンイミンの重合によって製造することができる（J. Chem. Soc., 1956, 2448）。より高い分子量（30000～40000）を有する枝分れポリエチレンイミンはエポクロロヒドリンのような二官能価のアルキル化剤によって開始されるエチレンイミンの重合によって製造することができる（英国特許第1020811号（1966）、CL. C3R；米国特許第3280213号（1966）、CL. 260-874）。

発明の目的

本発明の目的は所望の生成物の製造プロセスを簡略化し、かつそれをして費用のかからないものにせしめることを可能にする枝分れポリエチレンイミンの製造方法を提供することである。

(6)

この目的はプロトン酸又はそれと出発2-アリーール(アルキル)-2-オキサゾリンとの錯体の存在で2-アリーール(アルキル)-2-オキサゾリンの異性化重合を含んでなる本発明に従った方法による枝分れポリエチレンイミンの製造によってなし遊げられ、次いでその得られたポリ-N-アロイル(アシル)エチレンイミンの線状ポリエチレンイミンへの加水分解を行ない、それからそれを枝分れポリエチレンイミンを与えるために少なくともそれぞれ0.5:1に等しいアルキル化剤と線状ポリエチレンイミンとのモル比で、5~200℃の範囲内の温度で、 β -クロルエチルアミン又は β -アミノエチルスルフェートと共にアルキル化に付する。

本発明は高度に毒性の、発がん性でかつ変異誘発性のエチレンイミンの使用を排除し、これによってプロセスにおいて労働安全、すなわちプロセスの装置を特別の気密室に置くこと、プロセスのリモートコントロール、プロセスにおいて形成された副産物の精製のための高度に複雑な系の使用、

(7)

テル)ベンゾエートから製造することができる既知の2-アリーール(アルキル)-2-オキサゾリンの使用がなされる。

この2-アリーール(アルキル)-2-オキサゾリンは重合開始剤-プロトン酸又はそれと出発モノマーである2-アリーール(アルキル)-2-オキサゾリンとの錯体、の存在で異性化重合に付される。プロトン酸として例えば、塩酸又は硫酸の使用がなされ得る;またそのような重合を行なうのに適当な前記錯体として、等モルの塩酸の2-アリーール(アルキル)-2-オキサゾリンとの錯体の使用がなされ得る。

出発モノマーと使用された開始剤との間の最適な比は100~6000:1の範囲内で変えることができる。その重合は約150℃の高温で行なわれる。重合時間は使用される開始剤の量に依存する。その異性化重合はポリ-N-アロイル(アシル)エチレンイミンを与え、それは本発明に従って加水分解に付される。次いでポリ-N-アロイル(アシル)-エチレンイミンの完全な加水分解

(9)

によって指令される特定の費用のかかる操作の使用を避けることを可能にする。本発明による方法は4000~500000及びそれ以上の広範囲内にある所望の生成物の分子量を変えることを可能にする。本発明による方法における中間生成物として、広範な商業的適用を見出すことができる線状の結晶性高密度ポリエチレンイミンが得られる。所望の生成物の収率は70~80%と高い。

本発明に従ってアルキル化は100~120℃の範囲内の温度でブロック状で行なわれるのが賢明である。

本発明の実施態様はアルキル化が枝分れポリエチレンイミンの分子量を増すために、95~105℃の温度で水中において β -アミノエチルスルフェートによって行なわれることにある。

本発明の他の目的及び利点は次の枝分れポリエチレンイミンの製造方法の詳細説明及びその実施態様を説明する例からより十分に明らかになる。

本発明によれば、出発化合物として既知の方法によって、例えばエタノールアミンとメチル(エ

(8)

が線状ポリエチレンイミンを与えるのに十分な時間の間、カセイソーダ溶液においてその反応素材を煮沸するために、塩酸の存在で加水分解をなし遊げることが好ましい。得られる線状ポリエチレンイミンは結晶性で高密度($d=1.126g/cm^3$)の商業的用途用の生成物であり、100000までの分子量を有する。

本発明によれば、得られる線状ポリエチレンイミンは β -クロルエチルアミン又は β -アミノエチルスルフェートを含んでなるアルキル化剤によってアルキル化に付される。これらのアルキル化剤は線状ポリエチレンイミンをアルキル化する一方で、その一般式 $CH_2CH_2NH_2$ 及びその化学的性質を変えないという能力により選ばれる。1モルの線状ポリエチレンイミン当り0.5モルより少ない量でのアルキル化剤の使用は減少した収率の所望の生成物を生ぜしめる、すなわちアルキル化が完全でないということがわかった。より高い量のアルキル化剤では、増大する分子量を有する枝分れポリエチレンイミンを得ることができる。

(10)

アルキル化温度は50～200℃の範囲内で変化する。出発線状ポリマーの分解を防ぐ条件の下でアルキル化の最も簡単な方法である100～120℃の温度でブロック状でのアルキル化を成し遂げることが賢明である。アルキル化剤が水溶性でありかつその反応が均一条件下で行なうことができるので、水中においてアルキル化を成し遂げることが賢明である。その場合に、 β -アミノエチルスルフェートが使用される。そのアルキル化温度は95～105℃の範囲内にある。

本発明によるアルキル化段階のもう一つの実施態様はエタノール、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホトリアミドのような極性溶媒におけるアルキル化を含んでなる。そのアルキル化温度は使用される溶剤の沸騰温度に相当する。

アルキル化の結果として枝分れポリエチレンイミンが得られ、それを特定の適用分野に依存して、相当する溶液として回収なしに使用することができる。その分子量はこれまで述べられてきたよう

(11)

錯体の存在で、150℃の温度で40分間重合する。得られるポリ-N-ベンゾイルエチレンイミンを還流下で塩酸水溶液でもって最初加水分解する。このようにして製造されたポリマーをカセイソーダ溶液中で沸騰する。線状ポリエチレンイミンを銅ペントキッド上で乾燥して12.8gの無水ポリマーを与える；すなわち収率は88%で、ポリマーの極限粘度は5000の分子量に相当する $[\eta]^{20} = 0.18 \text{ dl/g}$ (無水アルコール)である。

分子量を沈降法によってかつKuhn-Marc-Hauwink関係のグラフにより決定する。得られるポリマーの構造を元素分析、またIR及びNMRスペクトルによって判明する。

例 2

重合が500:1のモノマーと開始剤(過塩素酸)との間の比で行なわれるのを除いて、前配例1において述べたものと同じ条件下で線状ポリマーを製造する。このようにして13.2gの線状ポリマーが得られる。収率は92%であり、極限粘度は20000の分子量に相当する $[\eta]^{20} = 0.32$

(13)

に、モノマーと開始剤との間の比を変えることによって出発モノマーの重合の段階において広範囲内で調整することができる。これは80000～1000000の分子量に増着することができる。アルキル化段階において、ポリマーとアルキル化剤との間の比を変えることによって、所望の生成物の分子量を500000及びそれ以上まで増加させることが可能である。

線状のポリエチレンイミンとアルキル化剤に対して定量的な収率の枝分れポリエチレンイミンが得られる。

枝分れポリエチレンの収率は70～80%及びそれ以上である。本発明により製造された枝分れポリエチレンイミンの元素組成及び構造はIR及びNMRスペクトルの方法によって決定することができる。

例 1

50gの2-フェニル-3-オキサゾリンを100:1に等しいモノマーと開始剤の比で取られた2-フェニル-2-オキサゾリンと過塩素酸の等モル

(12)

dl/g (無水アルコール)である。

例 3

重合が1000:1のモノマーと開始剤との間の比で4時間行なわれるのを除いて、例1のそれと同じ条件下で線状ポリマーを製造する。このようにして12.7gの線状ポリマーを得て、収率は87%であり、極限粘度は40000の分子量に相当する $[\eta]^{20} = 0.73 \text{ dl/g}$ (無水アルコール)である。

例 4

重合が6000:1に等しいモノマーと開始剤(硫酸)との間の比で行なわれ、かつモノマーとして2-(p-クロロフェニル)-2-オキサゾリンの使用がなされるのを除いて、前配例1のそれに等しい条件下で線状ポリマーを製造する。12.6gの無水ポリマーを得て、収率は90%であり、極限粘度は100000の分子量に相当する $[\eta]^{20} = 1.18 \text{ dl/g}$ (無水アルコール)であり、密度は1.126である。

以下空白

(14)

例 5

重合が硫酸の存在で80時間行なわれ、かつモノマーとして2-メチル-2-オキサゾリンの使用がなされるのを除いて、例1のそれと同じ条件下で線状ポリマーを製造する。得られる中間体のポリ-N-アシルエチレンイミンを加水分解する。収率は90%であり、極限粘度は2000の分子量に相当する $[\eta]^{20} = 0.10 \text{ dl/g}$ (無水アルコール)である。

例 6

例2のように製造された3.1g (0.073モル)の線状ポリマーを100mlの無水エタノールにおいて6.0g (0.052モル)の β -クロルエチルアミンと混合し、50℃の温度で47時間加熱する。反応の完了後エタノールを蒸留し、残液を蒸留水中に溶解する。無機の汚れから無水エタノールによってまた不完全なアルキル化の場合には水によって精製し、5.1gの枝分れポリエチレンイミンを与え、極限粘度は28000の分子量に相当する $[\eta]^{20} = 0.81 \text{ dl/g}$ (無水アルコール)

(15)

例 9

アルキル化剤として、1.8gの量で使用される1モルの線状ポリマーに対して1.0モルの量の β -アミノエチルスルフェートの使用がなされるのを除いて、枝分れポリエチレンイミンを例6のそれと同じ条件下で製造する。アルキル化を80℃の温度で50時間、水性アルコール混合物で行なう。このようにして3.3gの枝分れポリマーが得られ、極限粘度 $[\eta]^{20}$ は36000の分子量に相当する 1.01 dl/g (無水アルコール)である。

例 10

アルキル化剤が1モルの線状ポリマーに対して1.5モルの量で β -アミノエチルスルフェートであるのを除いて、枝分れポリエチレンイミンを例6のそれと同じ条件下で得られる。アルキル化を150℃の温度で25時間ジメチルホルムアミドで行なう。2.65gの線状ポリマーから6.6gの枝分れポリエチレンイミンが得られ、 $[\eta]^{25} = 0.56 \text{ dl/g}$ (水中において0.1NのNaCl溶液)で50000の分子量に相当する。

(17)

である。

例 7

アルキル化が100℃の温度で100mlの水中で行なわれ、5.2gの枝分れポリマーを与えるのを除いて、例6において記載されたものと同じ条件下で枝分れポリエチレンイミンを製造し、極限粘度は28000の分子量に相当する $[\eta]^{25} = 0.31 \text{ dl/g}$ (0.1N NaCl水溶液)である。

例 8

1モルの線状ポリエチレンイミンに対して1.0モルの量でアルキル化剤として、 β -アミノエチルスルフェートを用いて、100℃の温度で100mlの水中で行なわれるのを除いて、例6において記載されたものと同じ条件下で枝分れポリエチレンイミンを製造する。この温度を40時間保つ。1.35gの線状ポリマーが消耗される。2.1gの枝分れポリエチレンイミンが得られ、極限粘度は31000の分子量に相当する $[\eta]^{20} = 0.88 \text{ dl/g}$ (無水アルコール)である。

以下余白

(16)

例 11

アルキル化剤として1モルの線状ポリマーに対して0.5モルの量の β -アミノエチルスルフェートの使用がなされるのを除いて、枝分れポリエチレンイミンを例6において記載されたそれと同じ条件下で製造する。アルキル化を100℃の温度で40時間水中において行なう。1.2gの線状ポリマーから1.6gの枝分れポリエチレンイミンが得られ、極限粘度は25000の分子量に相当する $[\eta]^{20} = 0.73 \text{ dl/g}$ (無水アルコール)である。

例 12

アルキル化剤として1モルの線状ポリマーに対して0.5モルの量で β -アミノエチルスルフェートの使用がなされるのを除いて、例6のそれと同じ条件下で製造する。アルキル化を130℃の温度で34時間、ブロックで行なう。3.9gの線状ポリマーから6.1gの枝分れポリエチレンイミンが製造され、極限粘度は31000の分子量に相当し、 $[\eta]^{25} = 0.34 \text{ dl/g}$ (水中0.1NのNaCl

(18)

溶液)である。

例 13

アルキル化剤として β -アミノエチルスルフェートの使用が1モルの線状ポリマーに対して5.0モルの量でなされる。アルキル化を200℃の温度で15時間ブロックで行なう。1.35gの線状ポリエチレンイミンから7.8gの枝分れポリエチレンイミンが得られ、極限粘度は100000の分子量に相当し、 $[\eta]^{25} = 0.88 \text{ dl/g}$ (水中0.1NのNaCl溶液)である。

例 14

アルキル化剤として1モルの線状ポリマーに対して10モルの量で β -アミノエチルスルフェートの使用がなされるのを除いて、例6のそれと同じ条件下で枝分れポリエチレンイミンを製造する。アルキル化を200℃の温度で15時間ブロックで行なわれる。4.3gの線状ポリマーから34.4gの枝分れポリエチレンイミンを製造し、極限粘度は160000の分子量に相当する $[\eta]^{25} = 1.34 \text{ dl/g}$ (水中0.1NのNaCl溶液)である。

(19)

度は500000の分子量に相当する $[\eta]^{25} = 3.49 \text{ dl/g}$ (0.1N NaCl水溶液)である。

例 17

溶剤としてジメチルスルホキシド、アルキル化剤として1モルの線状ポリマーに対して1.5モルの量の β -アミノエチルスルフェートの使用を行なうのを除くだけで、例6のそれと同じ条件下で枝分れポリエチレンイミンを得る。アルキル化を150℃の温度で25時間行なう。このようにして6.5gの枝分れポリエチレンイミンを得て(2.7gの線状ポリエチレンイミンから)、極限粘度は50000の分子量に相当する $[\eta]^{25} = 0.50 \text{ dl/g}$ (0.1N NaCl水溶液)である。

例 18

溶剤としてヘキサメチルホスホトリアミド、アルキル化剤として1モルの線状ポリマーに対して1.5モルの量の β -アミノエチルスルフェートの使用がなされるのを除いて、例6において記載された条件下で枝分れポリエチレンイミンを製造する。アルキル化は150℃の温度で25時間行な

(21)

例 15

線状ポリマーとしては例3のように製造された化合物の使用がなされているが、枝分れポリエチレンイミンを例6のそれと同じ条件下で製造し、アルキル化を100℃の温度で40時間1モルの線状ポリマーに対して2.0モルの量の β -アミノエチルスルフェートの存在で100mlの水で行なう。1.4gの線状ポリマーから11.0gの枝分れポリエチレンイミンが得られ、極限粘度は100000の分子量に相当し、 $[\eta]^{25} = 0.89 \text{ dl/g}$ (0.1N NaCl水溶液)である。

例 16

線状ポリマーとして例3のように製造された化合物の使用がなされるのを除いて、例6において記載されたものと同じ条件下で枝分れポリエチレンイミンを得、アルキル化を1モルの線状ポリマーに対して20モルの量の β -アミノエチルスルフェートの存在で130℃の温度で68時間、ブロックで行なう。0.4gの線状ポリマーから6.2gの枝分れポリエチレンイミンが得られ、極限粘

(20)

度は2.6gの線状ポリマーから6.5gの枝分れポリエチレンイミンが得られ、極限粘度は50000の分子量に相当する $[\eta]^{25} = 0.52 \text{ dl/g}$ (0.1N NaCl水溶液)である。

特許出願人

インスティテュート ネフテヒミテュスコゴ シンテザ
イメニ エー.ブイ. トプチュバ アカデミー
ナウク エスエスエスアル (外1名)

特許出願代理人

弁理士 青 木 朗
弁理士 西 館 和 之
弁理士 内 田 幸 男
弁理士 山 口 昭 之

(22)

第1頁の続き

- ⑩発 明 者 ジェンナデイ・フエドロビチ・
テレシエンコ
ソ連国レニングラード・アレヤ
・コテルニコバ6コルプス1ク
ワルチーラ385
- ⑪発 明 者 イゴル・ミハイロビチ・ゴルブ
コフ
ソ連国レニングラード・ボルシ
ヤヤ・モスコフスカヤ・ウリツ
ア6クワルチーラ15
- ⑫発 明 者 ファレリイ・エフロギエビチ・
チモフエフ
ソ連国レニングラード・プロス
ベクト・イスピイタテレイ15コ
ルプス1クワルチーラ522
- ⑬出 願 人 ゴスダルストベンニイ・インス
テイチュト・プリクラドノイ・
ヒミー
ソ連国レニングラード・プロス
ベクト・ドプロルユボバ14